

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шакурова Гильмана Султановича "Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах» представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Несмотря на постоянное совершенствование стандартных коммерчески доступных спектрометров ЭПР, в исследовательских лабораториях продолжают создаваться оригинальные экспериментальные установки, нацеленные на решение специальных задач. Одним из успешных примеров такого рода является высокочастотный ЭПР-спектрометр, модернизации и применению которого посвящена диссертация Шакурова Г.С. Возможность плавно перестраивать частоту спектрометра в условиях слабых магнитных полей, позволила успешно использовать оригинальную экспериментальную установку для исследования важного класса объектов, недоступных для изучения на стандартной аппаратуре. Прежде всего, это касается кристаллов активированных парамагнитными ионами. Такие соединения находят широкое применение в лазерной физике, спинтронике, квантовой информатике.

Этот круг реализованных и потенциальных применений опирается на самые последние достижения науки, в том числе на современные достижения ЭПР спектроскопии кристаллов. В итоге тема диссертационной работы Шакурова Г.С. «Высокочастотная ЭПР-спектроскопия примесных парамагнитных ионов в диэлектрических и полупроводниковых кристаллах» представляется, несомненно актуальной и своевременной.

Диссертация построена по оригинальной схеме: в ней отсутствует единый литературный обзор, а необходимые сведения для вживания в задачу даются по ходу изложения работы в виде тематических введений. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы из 182 наименования, 23 % из которых отечественные. По теме диссертации автором опубликовано: 16 статей в центральных отечественных и зарубежных журналах, 5 - в трудах конференций, 1- статья в книге и 29 тезисов конференций

Введение содержит краткую характеристику работы, включая цель и задачи исследования, обоснование актуальности темы и прочую штатную информацию.

В первой главе рассмотрена конструкция высокочастотного ЭПР-спектрометра и основные результаты его модернизации. Созданная на основе отечественных генераторов – ламп обратной волны (ЛОВ), экспериментальная установка позволяет проводить измерения спектров ЭПР в широкой полосе частот и получать оригинальные экспериментальные результаты. Рассмотрена работа основных узлов спектрометра, описан способ автоматизации измерений, даны сведения о программном обеспечении. Проведены исследования по оптимизации квазиоптического тракта, позволившие увеличить микроволновую мощность, падающую на образец. Подробно рассмотрен вопрос модернизации связанный с увеличением частотного диапазона спектрометра – 37-850 ГГц вместо имевшегося ранее 65-535 ГГц. Сконструирована система регистрации спектров ЭПР при оптическом возбуждении. В качестве работоспособности конструкции приводятся спектры ЭПР висмута в кристалле силленита, полученные при облучении кристалла полупроводниковым лазером.

Во второй главе представлены экспериментальные результаты, полученные на кристаллах с примесями ионов группы железа. Изучен ряд полупроводниковых и диэлектрических кристаллов с примесью хрома. В тройных полупроводниках тиогаллата кадмия и серебра впервые идентифицированы центры двухвалентного хрома, в тетрагональных и ромбических позициях. Определены спектральные параметры, сделаны теоретические расчеты в рамках модели спин-гамильтониана. Для кристаллов CaF_2 и CdF_2

с примесью Cr^{2+} исправлены и уточнены ранее полученные результаты. В кристалле форстерита и его структурного аналога – литий скандиевого германата идентифицированы оптически активные центры Cr^{4+} . В кристалле форстерита с примесью железа впервые обнаружены центры Fe^{2+} в октаэдрической позиции M2, а для центров M1 дополнены ранее известные сведения. Проведен сравнительный анализ спектров ЭПР от синтетических и природных образцов.

Третья глава посвящена исследованиям кристаллов с примесями редкоземельных ионов. В ряде образцов с ванфлековским парамагнетизмом ($\text{KPb}_2\text{Cl}_5:\text{Tb}^{3+}$, $\text{YF}_3:\text{Tm}^{3+}$, $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$) изучены резонансные переходы типа синглет-синглет. Установлена природа парамагнитных центров. Получены сведения о штарковской структуре, величинах g-факторов констант сверхтонкого взаимодействия и направлениях магнитных осей. Измерения $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ были использованы для объяснений особенностей оптических спектров высокого разрешения. Подробно изучены кристаллы LiYF_4 и CaWO_4 с примесью гольмия. В кристаллах $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$ помимо определения спектральных параметров впервые наблюдалась изотопическая структура спектров ЭПР вызванная беспорядком в литиевой подрешетке. А в CaWO_4 впервые обнаружены четыре низкосимметричных центра гольмия, возникновение которых связано с локальной компенсацией заряда. В кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{Nd}^{3+}$ зарегистрированы резонансные сигналы от симметричного димера. Установлено, что взаимодействие между ионами неодима носит ферромагнитный характер.

В четвертой главе исследованы гексамерные кластеры во флюоритах. Рассмотрены вопросы, связанные с особенностями вхождения трифторидов редких земель в структуру флюорита. Несмотря на убедительное подтверждение существования кластеров методом оптической спектроскопии, ОДМР и электронной дифракции спектры ЭПР от кластеров ранее не наблюдались. Автором впервые получены сигналы ЭПР от ионов тулия в гексамерном кластере. Измерены основные спектральные параметры образовавшихся центров. Установлено, что причиной, не позволившей наблюдать спектры ЭПР ранее, является мозаичность образцов вместе с сильной анизотропией спектров ЭПР. Немаловажным обстоятельством также является необходимость регистрации спектров ЭПР в параллельных (постоянном и переменном) магнитных полях. Учет особенностей наблюдения позволил получить спектры на стандартной аппаратуре. Совокупность экспериментальных результатов была использована для построения теоретической модели гексамерного кластера с ближайшим окружением парамагнитного иона в виде квадратной антипризмы. Получено согласие теоретических и экспериментальных спектральных параметров.

В пятой главе представлены результаты исследований антипересечений электронно-ядерных подуровней ионов гольмия в кристаллах LiYF_4 и CaWO_4 . Впервые прямым методом автору удалось экспериментально измерить предсказанные энергетические зазоры в кристалле $\text{LiYF}_4:\text{Ho}^{3+}$, вызванные сверхтонким взаимодействием, а также обнаружить энергетические щели, причина возникновения которых связана с наличием в кристалле случайных деформаций. Поскольку эффект антипересечений исследовался и для фторида и для оксида, сделан сравнительный анализ полученных величин. Особо можно отметить теоретическое исследование, которое позволило из анализа формы линий ЭПР получить величины низкосимметричных параметров кристаллического поля.

В заключение из десяти пунктов автор сформулировал основные результаты работы

По целевой установке диссертация производит положительное впечатление комплексной, последовательной, насыщенной работы. Успешность работы основана на новых методических возможностях, которые появились после расширения автором частотного диапазона ЭПР установки. И, как это часто бывает, возможности методики дали новый импульс к расширению исследования большой группы (15 образцов) кристаллов, частью

давно синтезированных, отчасти исследованных и ожидающих своего часа. Использование в расчетах зарубежных исследователей экспериментальных данных диссертанта (авторские статьи А2, А3) наглядно демонстрирует востребованность работы. Схема работы с каждым типом кристаллов конкретна и убедительна: предыстория кристалла (что сделано ранее и что нужно сделать); эксперимент; теоретическое обоснование; обсуждение результатов; после каждой главы итоговое детальное заключение по результатам. Стиль представления в целом достаточно удобный для чтения, с выделением ссылок на собственные статьи автора. Детально описывая новые данные, автор не замалчивает вопросы которые не удается решить.

Для более точного взвешивания работы необходимо оценить уровень и характер ее недостатков. Существующая процедура подготовки диссертаций с апробацией на семинарах, выступлениях на конференциях и т.п. позволяет в значительной степени устранить недостатки на подготовительной стадии. Остаются недоделки, которые становятся видимыми свежему взгляду только на стадии защиты и, как правило, это недостатки стиля и оформления. Настоящая работа не исключение из правил в итоге в процессе анализа диссертации создается впечатление, что недостатки, действительно, связаны с недоработками формы и стиля изложения

В качестве замечаний и по тексту диссертации указать следующее:

1. На фоне плотного, насыщенного информацией высокого научного уровня представления данных автор на стр.18 приводит пример (ностальгический) программирования, который может быть подошел бы для кандидатской диссертации, но смотрится анахронизмом в докторской.
2. В работе упоминается возможность проведения в небольшом диапазоне температурных исследований, по мере выпаривания гелия и, как следствие, подъема температуры образца. Непонятно, какова точность поддержания температуры за время регистрации спектра и как температура измеряется? Поскольку система стабилизации температуры в спектрометре отсутствует, то по мере испарения гелия на образце должен иметь место температурный градиент, и почему бы не поддерживать уровень гелия автоматической подкачкой.
3. Стр. 28, рубашка для азота выполнена из пенопласта и, как результат, бурное кипение азота, а почему не дьюар?
4. На стр. 20 автор упоминает использование ЦАП казенной выделки Ф 4810/1 и поднимает его разрядность до 16 бит. Почему бы не взять готовый коммерческий 16-ти разрядный ЦАП, а если другого варианта не было, почему не описывается, как реализовано расширение разрядности промышленного ЦАПа?
5. На части рисунков - 2.1, 2.9, 3.1, представляющих фрагменты кристаллических структур, из-за весьма слабого контраста трудно понять взаимное расположение атомов в решетке.
6. На стр.185 фраза:... фториды представляют бесконечную последовательность кубов из ионов фтора. Что значит бесконечную?
7. На стр. 201, рис.5.1 для марганца-12ас представлена сетка энергий спиновых подуровней в зависимости от величины магнитного поля. Существуют ли перспективы к прикладному использованию перебора узлов пересечений спиновых подуровней при одном значении магнитного поля?

Сделанные замечания не затрагивают защищаемые положения и основные научные результаты диссертации. Новизна полученных результатов не вызывает сомнений. Большинство экспериментальных результатов получено впервые, а там где автор подтверждает ранее известные данные, данные получены независимым методом на оригинальном спектрометре. Научная достоверность полученных результатов и выводов диссертации подкрепляется теоретическими расчетами, тщательностью проведенных

экспериментов, воспроизводимостью результатов исследований, перекрестным анализом собственных данных и данных литературы, сопоставлением с независимыми исследованиями, выполненными другими методами. Научная и практическая ценность результатов заключается в создании широкополосного ЭПР-спектрометра, позволяющего получить новых сведений о материалах находящих применение в лазерной физике, нелинейной оптике, квантовой информатике. Автор демонстрирует обширные знания, в области кристаллографии, теории, практики, техники ЭПР экспериментов, способности к математическому описанию экспериментов.

Заканчивая анализ диссертации можно констатировать, что к работе нет замечаний принципиального характера, которые бы повлияли на общую положительную оценку уровня исследований и достоверности результатов:

1. тема исследования актуальна;
2. существующая литература представлена и проанализирована с достаточной полнотой и глубиной;
3. использованные автором подходы представляют систему, позволяющую последовательно, шаг за шагом рассмотреть определяющие факторы и параметры исследуемых объектов и процессов;
4. результаты достоверны, представлены в логически непротиворечивой форме;
5. выводы отражают полученные результаты
6. результаты опубликованы с достаточной полнотой в ведущих изданиях и доложены на конференциях;
7. автореферат, верно, отражает содержание диссертации.

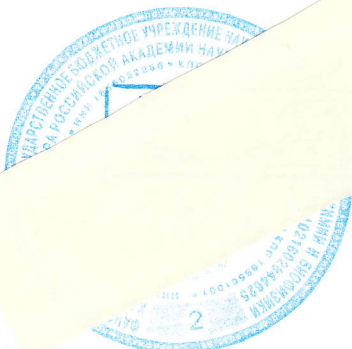
Считаю, что по объему и значимости полученных результатов диссертационная работа Шакурова Г.С. соответствует квалификационным требованиям, изложенным в пункте 9. «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор заслуживает присуждения искомой степени доктора физико-математических по специальности 01.04.11 – физика магнитных явлений.

Заведующий лабораторией биофизики транспортных процессов Казанского института химии и биофизики КазНЦ РАН, доктор физико-математических наук, профессор

Анисимов Александр Васильевич

«_29_» октября 2015 г.

420111, Казань, ул. Лобачевского, д. 2/31,
телефон: 8 (843) 231-90-31 anisimov@kibb.knc.ru



Г.С. Шакуров